

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/32964 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/04, 220/06, 220/56 (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12031 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 2001 (17.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 51 940.7 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEIDE, Wilfried [DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE). WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rottwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, 65812 Bad Soden (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CROSS-LINKED, WATER-SWELLABLE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERNETZTES, WASSERQUELLBARES POLYMERISAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linked, water-swellaible polymer that contains polymerized into it moieties of a water-soluble, monoethylenically unsaturated monomers, and b) 0.001 to 5 mole % based on the monomers a) of a cross-linking combination, b1) a first cross-linking agent with at least two (meth)acrylic ester moieties in the molecule and b2) a second cross-linking agent with at least two (meth)allyloxy moieties in the molecule, the molar ratio of b1) to b2) ranging from 0.7:1 to 10:1. The polymer according to the invention has a balanced property profile as regards absorptivity, gel strength, absorption speed and extractable components and can be advantageously produced by a continuous method.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpolymerisierte Einheiten von a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination, b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt. Das Polymerisat weist ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmegeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen auf und lässt sich vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen.

WO 02/32964 A2

## Vernetztes, wasserquellbares Polymerisat und Verfahren zu seiner Herstellung

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

- 10 Vernetzte, wasserquellbare Polymerisate, die auch als Hydrogele oder als Superabsorber bezeichnet werden, können ein Vielfaches ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten absorbieren. Sie werden in großem Umfang in Hygieneartikeln, wie Windeln, Damenbinden und dergleichen eingesetzt. Sie enthalten einpolymeri-
- 15 sierte Einheiten wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Carbonsäuren, Amide und dergleichen. Durch Einbau von Vernetzungsstellen im Polymerisat werden wasserunlösliche Polymerisate erhalten. Der Vernetzungsgrad bestimmt nicht nur die Wasserlöslichkeit der Polymerisate, sondern auch deren Absorptions-
- 20 kapazität und Gelstärke. Gele mit geringer Gelfestigkeit sind nachteilig, da sie unter einem angewandten Druck, z. B. Körperdruck, deformiert werden, wodurch die Porenstruktur des Polymerisats kollabiert und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Eine erhöhte Gelfestigkeit lässt sich durch eine höhere
- 25 Vernetzungsdichte erreichen, wodurch allerdings die Absorptionskapazität des Polymerisats verringert wird.

Ein weiteres Kriterium wasserquellbarer Polymere ist ihr extrahierbarer Anteil. Beim Kontakt der wasserquellbaren Polymerisate

30 mit Körperflüssigkeiten werden die extrahierbaren Anteile ausgewaschen, was die Absorptionskapazität verschlechtert. Eine weitere unerwünschte Eigenschaft wasserquellbarer Polymere ist das sogenannte Gel-Blocking. Es tritt auf, wenn Flüssigkeit die Oberfläche der absorbierenden Polymerisatteilchen benetzt und die äußere Hülle anquillt. Dadurch wird eine Sperrschicht ausgebildet,

35 die eine Diffusion von Flüssigkeit ins Partikelinnere erschwert.

Es besteht ein Bedürfnis nach wasserquellbaren Polymerisaten, die eine ausgewogene Balance von hohem Absorptionsvermögen, hoher

40 Gelfestigkeit, hoher Aufnahmegeschwindigkeit (d. h. Abwesenheit von Gel-Blocking) und geringen extrahierbaren Anteilen aufweisen.

## 2

Die DE-A 196 46 484 beschreibt flüssigkeitsabsorbierende Polymere, die unter Verwendung einer Vernetzer/Monomerkombination aus drei Komponenten herstellbar sind, wobei es sich bei der ersten Komponente um eine Verbindung mit einer (Meth)allyl- und einer

5 (Meth)acrylsäureesterfunktion, bei der zweiten Komponente um Mono(meth)acrylsäureester oder Mono(meth)allylalkoholether von Polyalkylenglykolen und bei der dritten Komponente um Ester ungesättigter Säuren mit Polyolen oder Di- bzw. Triallylamin oder Bisacrylamide handelt.

10

Die WO 90/15830 offenbart ein wasserquellbares Hydrokolloidpolymer, das 0,005 bis 0,10 Mol-% eines einpolymerisierten Vernetzergemischs enthält, das einen Bis- oder Trisacryloyl-haltigen ersten Vernetzer und einen unter Bisallylethern, -amiden, -aminen

15 und Triallylamin ausgewählten zweiten Vernetzer im molaren Verhältnis von 1:1,5 bis 1:15 umfasst.

Wasserquellbare Polymerisate können in wirtschaftlicher Weise in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. So lehrt die

20 EP-A-223 063 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten in einem einwelligen zylindrischen Mischer, dessen Mischsegmente eine Förderung der Stoffe vom Anfang zum Ende des zylindrischen Mixers bewirken.

25

Die DE 199 55 861.2 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten, bei dem eine wässrige Lösung wasserlöslicher monoethylenisch ungesättigter Monomere und Vernetzer einem Mischknetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zugeführt wird, wobei

30 Knet- und Transportelemente auf den Wellen des Mixers einen Transport der zugegebenen Stoffe vom Aufgabeeende zum distalen Ende des Mixers bewirken. Die entstehende Reaktionswärme wird zum Teil durch Verdampfung von Wasser, durch Produktaustrag und

35 über Kühlung der Reaktorwände abgeführt.

Bei der Herstellung der wasserquellbaren Polymerisate in einem Mischknetter wird die polymerisierende Masse Scherkräften ausgesetzt, die eine Zerteilung der Masse unter Erhalt eines feinteiligen Polymerisats bewirken. Durch das Zerteilen werden in der

40 polymerisierenden Masse neue Oberflächen geschaffen, die eine Wasserverdampfung und eine damit verbundene Abfuhr der Reaktionswärme gestatten. Es hat sich gezeigt, dass das Zerteilungsverhalten der polymerisierenden Masse stark von der Zusammensetzung des

45 Monomergemischs abhängt. Während bei einer ungünstigen Zusammensetzung im Verlauf der Polymerisation klumpige oder zähelastische Massen angetroffen werden, führt eine günstige Zusammensetzung

## 3

zung zu Massen, die zu einem gleichmäßigen feinteiligen Granulat zerbröckeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, vernetzte, wasserquellbare Polymerisate mit einem ausgewogenen Eigenschaftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmegeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen anzugeben, die sich außerdem vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen lassen.

10

Es wurde nun gefunden, dass unter Verwendung einer Kombination bestimmter Vernetzer in einem bestimmten Mengenverhältnis diese Aufgaben gelöst werden.

15 Die Erfindung betrifft ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, das einpolymerisierte Einheiten von

a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

20 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination

b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und

25

b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)-allyloxyeinheiten im Molekül,

wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt, enthält.

30

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur vorzugsweise kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, wasserquellbaren Polymerisaten, bei dem man eine wässrige Lösung von

35

a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

b) 0,01 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination,

40

b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und

b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)-allyloxyeinheiten im Molekül,

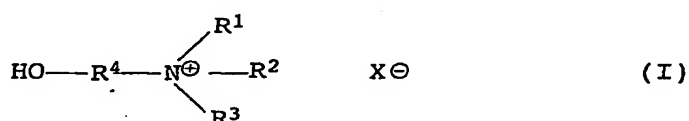
45

4

wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt,

mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-% einer radikalischen initiierten Polymerisation unter fortwährendem Eintrag von Scherenergie unterwirft.

Wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel I



15

in der R<sup>4</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylen und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, oder Propyl bedeuten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X<sup>⊖</sup> für die Verbindungen der Formel (I) ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternisierungsmittel.

35

Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe a) sind N-Vinylpyrrolidon, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100 % neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe a) eignen sich auch N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder

45

## 5

1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weiterhin kommen weitere monoethylenisch ungesättigte Sulfon-  
5 oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die  
10 Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid  
15 und/oder Methacrylamid, des Weiteren Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Diese Monomere können in jedem beliebigen  
20 Verhältnis miteinander copolymerisiert werden.

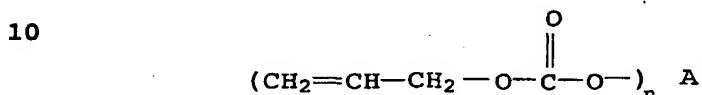
Die Polymerisation der Monomere der Gruppe a) erfolgt in Gegenwart einer Vernetzerkombination b1) eines ersten Vernetzers mit  
25 wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1, vorzugsweise 1:1 bis 7:1, insbesondere 3:2 bis 5:1, liegt. Die Gesamtmenge an Vernetzer beträgt 0,001 bis 5 Mol-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol-% bezogen auf die Mo-  
30 nomere a).

Geeignete Vernetzer b1) sind in der Regel (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können.  
35 Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanpolyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitol. Bevorzugte Vernetzer b1) sind Polyethylenglykoldiacrylat und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen (die als  
40 ethoxyliertes Ethylenglykol aufgefasst werden können) eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten. Weitere verwendbare Vernetzer b1) sind Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, Hexandiololdimethacrylat  
45 oder Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

## 6

Als Vernetzer b2) kommen insbesondere Diallylcarbonat, Allylcarbonate oder Allylether mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können, und Allylester mehrwertiger Carbonsäuren 5 in Betracht.

Allylcarbonate mehrwertiger Alkohole entsprechen der allgemeinen Formel



worin

A für den Rest eines mehrwertigen Alkohols steht, der mit bis zu 15 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein kann; und

n für die Wertigkeit des Alkohols, z. B. für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, steht. Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer derartigen Verbindung ist Ethylenglykoldi(allylcarbonat). Weiter eignen sich besonders Polyethylenglykoldi(allylcarbonate), die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten. 20

Als bevorzugte Beispiele für Allylether lassen sich aufführen: 25 Polyethylenglykoldiallylether, die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten; Pentaerythrittriallylether oder Trimethylolpropandiallylether. Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte von Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykolglycidylether mit 2 Mol Allylalkohol und/oder Pentaerythritoltriallylether. 30

Ein geeignetes Allylester einer mehrwertigen Carbonsäure ist z. B. Diallylphthalat.

35 Die Copolymerisation der Monomere der Gruppen a) und b) kann - sofern eine Änderung der Eigenschaften der Copolymerisate gewünscht wird - in Gegenwart weiterer Monomere c) durchgeführt werden. Als Monomere der Gruppe c) kommen beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 40 Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Betracht. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 45 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Fumarsäurediethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Vinylacetat

und Vinylpropionat. Sofern die Monomere der Gruppe c) zur Modifizierung der wasserlöslichen Polymerisate verwendet werden, setzt man bis zu 20, z. B. 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% bezogen auf die Monomere a) ein.

5

Die wasserunlöslichen Monomere können, falls sie bei der Copolymerisation mit eingesetzt werden, mit Hilfe von Emulgatoren in der wässrigen Lösung fein verteilt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Nonylphenole, ethoxyliertes Ricinusöl, Alkylsulfate, Sorbitanfettsäureester und Alkylsulfonate. Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Monomere a) eingesetzt.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart der üblichen Polymerisationsregler erfolgen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Thioverbindungen, wie Thioglykolsäure, Mercaptoalkohole, z. B. 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol und Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Ameisensäure, Ammoniak und Amine, z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, Morpholin und Piperidin.

Die Monomere a), b) und gegebenenfalls c) werden im Allgemeinen in 20 bis 80, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 30 bis 45 gew.-%iger wässriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren miteinander copolymerisiert. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohecanoat, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylpermaleat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristilperoxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert-Amylperneodekanoat. Weitere geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopro-



pan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitia-  
5 toren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht.

- 10 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thio-sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie  
15 Eisen(II)-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxyat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise  $1 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol-% der reduzieren-  
20 den Komponente des Redoxkatalysators. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators kann man auch einen oder mehrere wasserlösliche Azostarter verwenden.

- Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Redoxsystem,  
25 bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In einer üblichen Ausführungsform werden diese Komponenten in den Konzentrationen  $1 \times 10^{-2}$  Mol-% Wasserstoffperoxid, 0,084 Mol-% Natriumperoxodisulfat und  $2,5 \times 10^{-3}$  Mol-% Ascorbinsäure bezogen auf die Monomere eingesetzt.

- 30 Das Polymerisat wird erhalten, indem man die Polymerisation der obigen Monomere initiiert und die polymerisierende Masse Scherkräften aussetzt. Zum Ausüben von Scherkräften auf die polymerisierende Masse sind Trogknetter oder vorzugsweise kontinuierlich  
35 arbeitende Mischknetter geeignet. Die Mischknetter weisen eine oder vorzugsweise wenigstens zwei achsparallel rotierende Wellen auf, auf denen sich Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Aufgabeeende des Mischkneters zugeführten Stoffe in axialer Richtung zur Auswurföffnung am distalen Ende bewirken.

- 40 Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mischknetter sind von der Fa. List erhältlich und beispielsweise in der CH-A-664 704, EP-A-517 068, WO 97/12666, DE-A-21 23 956, EP-A-603 525, DE-A-195 36 944 und DE-A-4 118 884 beschrieben.

Solche Knetter mit zwei Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander. Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind z. B. wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

- 10 Der Mischknetter kann nach Bedarf beheizt oder gekühlt werden. Die Monomerlösung wird darin im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 140 °C und unter Normaldruck polymerisiert. Bevorzugt beträgt die Temperatur 20 bis 120 °C und insbesondere 40 bis 120 °C. Die maximale Temperatur beträgt bei einer bevorzugten 5 Verfahrensvariante mindestens 70 °C, besonders bevorzugt mindestens 80 °C und insbesondere mindestens 90 °C, die Abgastemperatur mindestens 60 °C, besonders bevorzugt mindestens 80 °C und insbesondere mindestens 90 °C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60 °C, besonders bevorzugt mindestens 20 75 °C und insbesondere mindestens 85 °C.

Die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme wird durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, durch Produktaustrag und gegebenenfalls Kühlung der Reaktorwände abgeführt, wobei der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von 25 Wasser vorzugsweise wenigstens 5 % und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag vorzugsweise wenigstens 25 % der Reaktionswärme beträgt.

- 30 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 30 %, bevorzugt mindestens 40 % der Reaktionswärme beträgt.
- 35 Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50 %, besonders bevorzugt zu mindestens 70 % und insbesondere zu mindestens 90 % durch Produktaustrag und Wasserverdampfung abgeführt wird.
- 40 Der Einsatz einer definierten Vernetzerkombination gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren gestattet sogar, ganz auf die Mantelkühlung zu verzichten. Nach dieser bevorzugten Verfahrensvariante findet keine Wärmeabfuhr über die Kühlung der Reaktorwände statt.
- 45 Während die Monomerlösung unmittelbar zu Beginn der Polymerisation in flüssiger Form vorliegt, geht die Konsistenz der Reaktionsmischung über einen hochviskosen Zustand in ein krümeliges Gel

## 10

über. Bei der Polymerisation entsteht ein Gel, das unter Einwirkung der Scherkräfte zu einem feinteiligen krümeligen Gel zer-  
teilt wird. Bei Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden  
Mischkneters wird das Gel durch die Förderwirkung des Mixers am  
5 Ende des Mixers ausgetragen. Bei Verwendung eines Trogkneters  
wird der Knetter abgestellt und entleert, sobald das Gel die ge-  
wünschte Konsistenz erreicht hat.

Die wässrige Monomerlösung kann den Initiator gelöst oder disper-  
10 giert enthalten. Die Initiatoren können bei Verwendung eines kon-  
tinuierlich arbeitenden Mischkneters auch getrennt von der Mono-  
merlösung dem Mischknetter zugeführt werden.

Die Monomerlösung wird vor der Polymerisation zweckmäßigerweise  
15 von Restsauerstoff befreit. Dies geschieht mittels Inertgas, wel-  
ches im Gleichstrom, Gegenstrom oder dazwischenliegenden Ein-  
trittswinkeln eingeleitet werden kann. Eine gute Durchmischung  
kann beispielsweise mit Düsen, statischen oder dynamischen Mi-  
schern oder Blasensäulen erzielt werden.

20 Bei Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden Mischkneters wird  
die Monomerlösung mit einem Inertgasstrom durch den Reaktor ge-  
führt. Bevorzugt beträgt der Massendurchsatz an Monomerlösung  
mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2000 und insbe-  
25 sondere mindestens 3000 kg/hm<sup>3</sup> (Reaktorvolumen) und der Inertgas-  
strom mindestens 100 l/hm<sup>3</sup> (Reaktorvolumen)..

Als Inertgase können unabhängig voneinander Stickstoff, ein Edel-  
gas wie Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid  
30 oder Mischungen dieser Gase verwendet werden. Dabei ist es mög-  
lich, das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reak-  
tion im Mischknetter zu erzeugen. Bevorzugt wird Stickstoff als  
Inertgas eingesetzt.

35 Das Reaktorvolumen kann je nach gewünschtem Umsatz variieren.  
Vorzugsweise beträgt das Reaktorvolumen mindestens 0,1 m<sup>3</sup>, beson-  
ders bevorzugt 0,2 bis 20 m<sup>3</sup> und insbesondere 0,2 bis 12 m<sup>3</sup>.

Das bei der Polymerisation anfallende Gel hat einen Wassergehalt  
40 von 0 bis 80 Gew.-% bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%. Dieser relativ  
geringe Feuchtigkeitsgehalt bei bereits rieselfähigem Gel, das  
nicht verklumpt, senkt die anschließend zur Trocknung aufzubrin-  
gende Energie.

45 Das Herstellverfahren zeichnet sich durch geringe Verweilzeiten  
im Reaktor und damit durch eine gute Raum/Zeit-Ausbeute aus. So  
werden selbst bei Verweilzeiten unter 30 Minuten bei einem Reak-

## 11

torvolumen von 300 l feinteilige gelförmige Polymerisate mit einem sehr geringen Restmonomergehalt gefunden. Dies erspart die sonst aufwendigen Abtrennverfahren und erhöht die Ausbeute. Besonders bevorzugt werden Verfahrensvarianten mit einem hohen Mas-

5 sendurchsatz, der Verweilzeiten unter 20 Minuten und sogar unter 10 Minuten ermöglicht.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 120 °C, vorzugsweise 70 bis 100 °C, können die Qua-

10 litätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden. Das den Reaktor verlassende Polymergel wird im Anschluss in einem Verweilbehälter bei Temperaturen von 50 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C gelagert. Die Verweilzeit beträgt in der Regel 0 bis 3 Stunden, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten. Der Behälter kann ein

15 nach oben offener Behälter sein; möglich ist jedoch auch ein verschlossener Behälter, an dem ein leichtes Vakuum angelegt wird.

Der Trocknungsschritt kann nach allen bekannten Verfahrensweisen erfolgen, z. B. in einer Wirbelschicht, auf einem Umlufttrock-

20 nungsband, Vakuumtrocknungsband oder mit Hilfe einer Mikrowellentrocknung, oder bevorzugt unter vermindertem Druck in einem einwelligen Knetter unter intensivem Durchkneten des Polymergels. Dieser Trocknungsschritt wird vorzugsweise in einem ein- oder mehrwelligen Knetter bei einem Druck von 5 bis 300 mbar, vorzugs-

25 weise 20 bis 70 mbar und Temperaturen von 30 bis 170 °C durchgeführt.

Die erhaltenen Polymerisate können zweckmäßigerweise oberflächen-

nachvernetzt werden. Die Oberflächennachvernetzung kann in an

30 sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenden und abgeseibten Polymerpartikeln durchgeführt werden.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymerisate unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in

35 Form einer wässrigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisatpartikel aufgebracht. Die wässrige Lösung kann neben Wasser wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton.

40

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether

45 von Polyalkylenglykolen,

## 12

- Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 200 bis 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylbis(n-methylolmethacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanatgruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellerischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzerlösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Mi-

## 13

nuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Vernetzerkombination führt zu wasserquellbaren Polymerisaten mit einer Kombination hochwertiger Hydrogeleigenschaften, wie hohem Absorptionsvermögen auch unter Druckbelastung sowie niedrigen extrahierbaren Anteilen. Durch die Einwirkung von Scherkräften bei der Polymerisation im erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisatpartikel erhalten, die eine vorteilhafte Morphologie aufweisen. Die Polymerisatpartikel fallen als feinflockiges Produkt an, das deutlich verbesserte Trocknungseigenschaften aufweist. Wie durch die folgenden Vergleichsbeispiele und Beispiele gezeigt wird, zerfällt das polymerisierende Gel durch die Einwirkung der Scherkräfte ohne weitere äußere Krafteinwirkung im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem feinteiligen Pulver. Nicht erfindungsgemäße Vernetzer und Vernetzerkombinationen führen zu bröckeligen, zähelastischen oder schleimigen Produkten. Durch das Zerfallen der polymerisierenden Masse werden neue Oberflächen generiert. Dadurch steigt der Beitrag der Kühlung durch Wasserverdampfung an der Abfuhr der Polymerisationswärme. Dies führt zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens. Neben der Vereinfachung des Herstellungsverfahrens werden sowohl die Trocknung als auch die anschließende Mahlung erleichtert.

Vermutlich beruht die Wirkungsweise der erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzerkombination auf der unterschiedlichen Reaktivität der beiden eingesetzten Vernetzertypen. Der Vernetzer b1) weist acrylische Unsättigung auf, während der zweite Vernetzer allylische Unsättigung aufweist. Die Reaktivität der ersteren ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als die der letzteren. Vermutlich reagieren die acrylischen Vernetzer in der frühen Phase der Polymerisation rasch und in statistischer Verteilung mit den übrigen Monomeren, wobei hochvernetzte Polymerisatinseln entstehen. Aufgrund der geringeren Reaktivität der allylischen Vernetzer steht auch im weiteren Verlauf der Polymerisation genug Vernetzer zur Verfügung, um die hochvernetzten Inseln über ein weitmaschiges Gefüge zu vernetzen bzw. Bindungsbrüche, die durch die Einwirkung der Scherkräfte im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verursacht werden, "auszuheilen".

## 14

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher veranschaulicht. Es wurden folgende Testmethoden angewandt:

5 Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

- Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden  $0,200 \pm$   
10  $0,0050$  g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion  $106 - 850 \mu\text{m}$ ) in einem  $60 \times 85$  mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von  $0,9$  gew.-%iger Kochsalzlösung gegeben (mindestens  $0,83$  l Kochsalzlösung/l g Polymerpulver). Anschließend wird der  
15 Teebeutel 3 Minuten lang bei  $250$  g zentrifugiert. Die Bestimmung der vom Hydrogel festgehaltenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load)  $0,7$  psi  
20 ( $4826,5$  Pa)

- Die Messzelle zur Bestimmung der AUL  $0,7$  psi ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von  $60$  mm und einer Höhe von  $50$  mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebbo-  
25 den mit einer Maschenweite von  $36 \mu\text{m}$  besitzt. Zu der Messzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von  $59$  mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Messzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen  $1345$  g. Zur Durch-  
30 führung der Bestimmung der AUL  $0,7$  psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als  $W_0$  notiert. Dann werden  $0,900 \pm 0,005$  g Hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung  $150 - 800 \mu\text{m}$ ) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden  
35 verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als  $W_a$  notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von  $120$  mm und einer Höhe von  
40  $30$  mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von  $120$  mm und einer Porosität  $0$  gelegt und soviel  $0,9$  gew.-%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschließend wird ein run-  
45 des Filterpapier mit einem Durchmesser von  $90$  mm und einer Porengröße  $< 20 \mu\text{m}$  (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-formendes Polymer ent-

## 15

haltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als  $W_b$  notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL } 0,7 \text{ psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

## Herstellung von Polymerisaten

- 15 Eine 40 gew.-%ige Monomerlösung, bestehend aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 77 Mol-% wurde verwendet (Spezifikation der Acrylsäure: mindestens 99,5 Gew.-% Acrylsäure, maximal 0,1 Gew.-% Wasser, maximal 500 ppm Diacrylsäure, 180 - 200 ppm Monomethylhydrochinonether, 20 < 2000 ppm Essigsäure, < 600 ppm Propionsäure). Nach der Neutralisation wurde die Mischung maximal 6 Stunden gelagert, bevor sie zur Polymerisation eingesetzt wurde. Zur Initiierung wurde folgendes System verwendet:
- 25 0,005 Gew.-% Wasserstoffperoxid und  
0,006 Gew.-% Ascorbinsäure und  
0,28 Gew.-% Natriumperoxodisulfat,
- wobei alle Mengenangaben auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere, ausgedrückt als Acrylsäure, bezogen sind. Es wurden 30 die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen an Vernetzer eingesetzt (Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure). Die Vernetzer wurden zusammen mit der wässrigen Monomerlösung gemischt und diese Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert.
- 35 Die einzelnen Komponenten dieser Reaktionslösung (verdünnte wässrige Lösungen von Wasserstoffperoxid, Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat und die Monomer/Vernetzerlösung) wurden getrennt in einen Knetreaktor (List ORP 250-Contikneter, Fa. List, Arisdorf, 40 Schweiz) eindosiert und dort während des Einlaufens im Reaktor gemischt, wobei die Polymerisation schon während des Mischens zügig startete.

Es wurden 600 kg/h Reaktionslösung eingebracht, und das im Knet- 45 durch Polymerisation erzeugte Gel wurde kontinuierlich ausgetragen. Die Temperatur des Kühlwassers im Reaktormantel wurde auf 90 °C geregelt. Während der Polymerisation wurden 14 m<sup>3</sup>/h Stick-



## 16

stoff als Inertgas durch den Kneter geführt. Das Reaktionsvolumen betrug 300 l.

Das ausgetragene Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch Sieben  
5 eine Korngrößenfraktion von 100 - 800  $\mu\text{m}$  erhalten. Die Zentrifugenretentionskapazität und die extrahierbaren Anteile sind in der Tabelle angegeben.

## Oberflächennachvernetzung:

10

20 g Polymer (Korngrößenfraktion 100 - 800  $\mu\text{m}$ ) wurden in einem Labormischer (Waring-Mischer) mit Mischaufsatz und abgestumpften Mischblättern vorgelegt. Bei eingeschaltetem Mischer und niedriger Umdrehungszahl wurden 1 g Nachvernetzungslösung (12 mg Ethylenglykoldiglycidylether in einer Mischung aus 33 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 67 Gew.-% Wasser) zudosiert. Das feuchte Polymerpulver wurde danach dem Mischer entnommen und in einer Petrischale bei 150 °C 60 Minuten lang im Umluftschrank getrocknet. Nach Absieben der Grobfraktion (800  $\mu\text{m}$ ) wurde das erhaltene Produkt untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.  
20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Vernetzer 1	Vernetzer 2	Gelkonsistenz	Grundpolymer		Nachvernetztes Polymer				
				CRC	Ext. 16h	pH	CRC	AUL psi	AUL psi	Ext. 16h
Vgl.-bsp.1	PEGDA-400 0,50%	keiner	bröckelig, gelblich	33,5	9,4%	6,07	31,1	28,3	0,5 psi	0,7 psi
Vgl.-bsp.2	Tetraallyloxyethan 0,50%	keiner	sehr klumpig	44,4	34,4%					
Bsp.1	PEGDA-400 0,40%	P-30, 0,10%	flockig, weiß	26,8	4,0%	5,87	24,9	25,3	24,1	2,4%
Bsp.2	PEGDA-400 0,40%	AC, 0,10%	flockig, weiß	30,7	6,6%	6,05	27,7	27,4	25,0	3,9%
Bsp.3	PEGDA-400 0,40%	PEG-AA-400 0,10%	flockig, weiß	32,9	8,8%	6,04	28,2	28,2	25,0	5,7%

PEGDA-400

= Polyethylenglykoldiacrylat 400

PEG-AA-400

= Polyethylenglykoldiallylether 400

P-30

= Pentaerythritoltriallylether

AC

= Diethylenglykolbis(allylcarbonat)

## Patentansprüche

1. Vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpoly-  
5 merisierte Einheiten von
- a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren  
und
- 10 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination
- b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei  
(Meth)acrylestereinheiten im Molekül und
- 15 b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei  
(Meth)allyloxyeinheiten im Molekül,
- wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von  
20 0,7:1 bis 10:1 liegt.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, wobei die Monomere a) unter  
Acrylsäure, Methacrylsäure, den Alkali- oder Ammoniumsalzen  
dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid ausgewählt  
25 sind.
3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, wobei der erste Vernetzer  
unter (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole, die mit  
bis zu 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alko-  
30 xyliert sein können, ausgewählt ist.
4. Polymerisat nach Anspruch 3, wobei der mehrwertige Alkohol  
unter Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pen-  
taerythrit und/oder Sorbitol ausgewählt ist.
- 35 5. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  
der zweite Vernetzer unter Diallylcarbonat, Allylcarbonaten  
und Allylethern mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100  
Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein  
40 können, und Allylestern mehrwertiger Carbonsäuren ausgewählt  
ist.

## 19

6. Verfahren zur Herstellung von vernetzten, wasserquellbaren Polymerisaten, bei dem man eine wässrige Lösung von
- 5 a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- b) 0,01 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination,
- 10 b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und
- b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül,
- 15 wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt,
- 20 mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-% einer radikalischen initiierten Polymerisation unter fortwährendem Eintrag von Scherenergie unterwirft.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem man die wässrige Lösung zusammen mit einem Initiator und gegebenenfalls einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetzer mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, auf denen sich Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung in axialer Richtung bewirken.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, durch Produktaustrag und gegebenenfalls Kühlung abgeführt wird, wobei der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser wenigstens 5 % und
- 30 der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag wenigstens 25 % der Reaktionswärme beträgt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/032964 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/04,  
220/06, 220/56, 8/00, B01J 19/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12031

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Oktober 2001 (17.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 51 940.7 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEIDE, Wilfried [DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE). WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rottwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, 65812 Bad Soden (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 28. November 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: CROSS-LINKED, WATER-SWELLABLE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERNETZTES, WASSERQUELLBARES POLYMERISAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linked, water-swellaible polymer that contains polymerized into it moieties of a) water-soluble, monoethylenically unsaturated monomers, and b) 0.001 to 5 mole % based on the monomers a) of a cross-linking combination, b1) a first cross-linking agent with at least two (meth)acrylic ester moieties in the molecule and b2) a second cross-linking agent with at least two (meth)allyloxy moieties in the molecule, the molar ratio of b1) to b2) ranging from 0.7:1 to 10:1. The polymer according to the invention has a balanced property profile as regards absorptivity, gel strength, absorption speed and extractable components and can be advantageously produced by a continuous method.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpolymerisierte Einheiten von a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination, b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt. Das Polymerisat weist ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmegeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen auf und lässt sich vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen.

WO 02/032964 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12031

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/04 C08F220/06 C08F220/56 C08F8/00 B01J19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 15830 A (WEYERHAEUSER CO) 27 December 1990 (1990-12-27) cited in the application page 21, line 23 -page 25, line 23 page 26, line 6 -page 33, line 16 claims 1,3	1-5
A	DE 195 43 368 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 22 May 1997 (1997-05-22) claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2002

Date of mailing of the international search report

12/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12031

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9015830	A	27-12-1990	WO 9015830 A1	27-12-1990
DE 19543368	A	22-05-1997	DE 19543368 A1	22-05-1997
			AT 185982 T	15-11-1999
			CA 2235704 A1	29-05-1997
			CN 1207690 A	10-02-1999
			CZ 9801505 A3	11-11-1998
			DE 59603516 D1	02-12-1999
			DK 873188 T3	03-04-2000
			WO 9718890 A1	29-05-1997
			EP 0873188 A1	28-10-1998
			ES 2139394 T3	01-02-2000
			JP 2001503310 T	13-03-2001
			TW 408137 B	11-10-2000
			US 6143821 A	07-11-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12031

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/04 C08F220/06 C08F220/56 C08F8/00 B01J19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 15830 A (WEYERHAEUSER CO) 27. Dezember 1990 (1990-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 21, Zeile 23 -Seite 25, Zeile 23 Seite 26, Zeile 6 -Seite 33, Zeile 16 Ansprüche 1,3	1-5
A	DE 195 43 368 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 22. Mai 1997 (1997-05-22) Ansprüche	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9015830	A	27-12-1990	WO	9015830 A1		27-12-1990
DE 19543368	A	22-05-1997	DE	19543368 A1		22-05-1997
			AT	185982 T		15-11-1999
			CA	2235704 A1		29-05-1997
			CN	1207690 A		10-02-1999
			CZ	9801505 A3		11-11-1998
			DE	59603516 D1		02-12-1999
			DK	873188 T3		03-04-2000
			WO	9718890 A1		29-05-1997
			EP	0873188 A1		28-10-1998
			ES	2139394 T3		01-02-2000
			JP	2001503310 T		13-03-2001
			TW	408137 B		11-10-2000
			US	6143821 A		07-11-2000



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 55 861 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 2/01**  
C 08 F 220/06  
C 08 F 220/56

②① Aktenzeichen: 199 55 861.2  
②② Anmeldetag: 20. 11. 1999  
④③ Offenlegungstag: 23. 5. 2001

DE 199 55 861 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Heide, Wilfried, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Wickel,  
Stefan, Dr., 67281 Bissersheim, DE; Daniel, Thomas,  
Dr., 67165 Waldsee, DE; Nilges, Joachim, 67071  
Ludwigshafen, DE; Hofmann, Jürgen, 67069  
Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten

⑤⑦ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von

a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

b) 0,001 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Monomere (a), mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren und

c) 0 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Monomere (a), wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in 20 bis 80 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiator bei Temperaturen von 0 bis 140°C, wobei man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mischers bewirken, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 5% der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag mindestens 25% der Reaktionswärme beträgt und die restliche Wärmeabfuhr über Kühlung der Reaktorwände erfolgt.

DE 199 55 861 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten.

5 Aus der DE-OS 34 32 690 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten Polymerisaten bekannt, bei dem man wasserlösliche Monomere in Gegenwart eines Vernetzers und von Initiatoren in einem Kessel polymerisiert, der mit einer Mehrzahl von parallel zueinander angeordneten rotierenden Rührerwellen ausgerüstet ist, die mit Rührerblättern versehen sind. Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Zweiarm-Typknetter oder beispielsweise in einem Dreischafknetter durchgeführt. Bei diesem Reaktortyp findet eine starke Rückvermischung statt, so daß die Monomerlösung auf das fein zerteilte wasserhaltige Gelpolymere gegeben wird und die Polymerisation des Monomeren auf der Oberfläche des Polymergels abläuft. Die so herstellbaren feinteiligen Polymerisatgele haben einen relativ hohen Restmonomergehalt.

Die EP-A-223 063 lehrt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten in einem einwelligen zylindrischen Mischer, dessen Mischsegmente eine Förderung der Stoffe vom Anfang zum Ende des zylindrischen Mixers bewirken. Die Polymerisation wird bei einem Druck von 100 bis 800 mbar durchgeführt, was einen hohen apparativen Aufwand bedeutet, um den Druck zu regulieren. Die Monomere müssen über ein Druckhalteventil in den Reaktor dosiert werden, welches leicht zupolymerisiert. Darüberhinaus haben beide Verfahren ein unbefriedigend breites Verweilzeitspektrum und einen oszillierenden Produktaustrag.

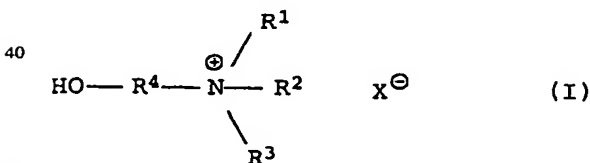
Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein apparativ einfaches Verfahren mit guter Raum/Zeit-Ausbeute zur Verfügung zu stellen, dessen Produkt ein gleichmäßiges Polymergel mit geringem Restmonomergehalt ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von

- a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 25 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a), mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren und
- c) 0 bis 20 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in 20 bis 80 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiator bei Temperaturen von 0 bis 140°C, wobei man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirken, gefunden, bei dem der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 5% der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag mindestens 25% der Reaktionswärme beträgt und die restliche Wärmeabfuhr über Kühlung der Reaktorwände erfolgt.

Wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe (a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel



in der R<sup>4</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylen und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl bedeutet. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X<sup>⊖</sup> für die Verbindungen der Formel I ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternierungsmittel.

55 Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe (a) sind N-Vinylpyrrolidon, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100% neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe (a) eignen sich auch Diallylammoniumverbindungen, wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid oder Diallylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Monomere können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander copolymerisiert werden.

Die Polymerisation der Monomere der Gruppe (a) erfolgt in Gegenwart von Vernetzern (Monomere der Gruppe (b)). Die Vernetzer enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils

von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylthylenediamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythritallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, Pentaerythritallylether und/oder Divinylharnstoff. Die Monomere der Gruppe (b) werden in Mengen von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) bei der Copolymerisation eingesetzt.

Die Copolymerisation der Monomere der Gruppen (a) und (b) kann – sofern eine Änderung der Eigenschaften der Copolymerisate gewünscht wird – zusätzlich noch in Gegenwart von Monomeren der Gruppe (c) durchgeführt werden. Als Monomere der Gruppe (c) kommen beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Betracht. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Fumarsäurediethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Vinylacetat und Vinylpropionat. Sofern die Monomere der Gruppe (c) zur Modifizierung der wasserlöslichen Polymerisate verwendet werden, setzt man 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) ein.

Die wasserunlöslichen Monomere können, falls sie bei der Copolymerisation miteingesetzt werden, mit Hilfe von Emulgatoren in der wäßrigen Lösung fein verteilt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Nonylphenole, ethoxyliertes Ricinusöl, Alkylsulfate, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbite, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester und Alkylsulfonate. Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Monomere (a) eingesetzt.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart der üblichen Polymerisationsregler erfolgen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Thioverbindungen, wie Thioglykolsäure, Mercaptoalkohole, z. B. 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol und Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Ameisensäure, Ammoniak und Amine, z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, Morpholin und Piperidin.

Die Monomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) werden in 20 bis 80, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 30 bis 45 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren miteinander copolymerisiert. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyl-ethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Amylperneodekanoat. Weitere geeignete Polymerisationsinitiatoren sind Azostarter, z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumperoxosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man  $1 \cdot 10^{-5}$  bis 1 Mol.-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und  $1 \cdot 10^{-5}$  bis 5 Mol.-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators oder zusätzlich kann man auch einen oder mehrere wasserlösliche Azostarter verwenden.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In einer üblichen Ausführungsform werden diese Komponenten in den Konzentrationen  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol.-% Wasserstoffperoxid, 0,084 Mol.-% Natriumperoxodisulfat und  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol.-% Ascorbinsäure bezogen auf die Monomere eingesetzt.

Die wäßrige Monomerlösung kann den Initiator gelöst oder dispergiert enthalten. Die Initiatoren können jedoch auch getrennt von der Monomerlösung dem Mischknetter zugeführt werden.

Die Monomerlösung wird vor der Polymerisation von Restsauerstoff befreit. Dies geschieht mittels Inertgas, welches im Gleichstrom, Gegenstrom oder dazwischenliegenden Eintrittswinkel eingeleitet werden kann. Eine gute Durchmischung kann beispielsweise mit Düsen, statischen oder dynamischen Mischern oder Blasensäulen erzielt werden.

Die Monomerlösung wird ebenfalls mit einem Inertgasstrom durch den Reaktor geführt. Bevorzugt beträgt der Masendurchsatz an Monomerlösung mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2000 und insbesondere mindestens 3000 kg/hm<sup>3</sup> (Reaktorvolumen) und der Inertgasstrom mindestens 100 l/hm<sup>3</sup> (Reaktorvolumen).

Als Inertgase können unabhängig voneinander Stickstoff, ein Edelgas wie Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid oder Mischungen dieser Gase verwendet werden. Dabei ist es möglich das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reaktion im Mischknetter zu erzeugen. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertgas eingesetzt.

Das Reaktorvolumen kann je nach gewünschtem Umsatz variieren. Vorzugsweise beträgt das Reaktorvolumen minde-

stens 0,1 m<sup>3</sup> besonders bevorzugt 0,2 bis 20 m<sup>3</sup> und insbesondere 0,2 bis 12 m<sup>3</sup>.

Während an der Zugabestelle der Monomeren in den Mischer die Stoffe in flüssiger Form vorliegen geht die Konsistenz der Reaktionsmischung über einen hochviskosen Zustand in ein krümeliges Gel über, das durch die kontinuierliche Förderwirkung des Mixers am Ende des Mixers ausgetragen wird. Bei der Polymerisation entsteht ein Gel, das im Mischer zu einem feinteiligen krümeligen Gel zerteilt und als solches dann ausgetragen wird. Wichtig ist dabei, daß während der Polymerisation im Mischer ein Teil des Wasser entfernt wird, so daß am Ende des Mixers krümelige Gelteilchen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 100 Gew.-% anfallen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mischknetzer sind von der Firma List erhältlich und beispielsweise in der CH-A-664 704, EP-A-517 068, WO 97/12666, DE-A-21 23 956, EP-A-603 525, DE-A-195 36 944 und DE-A-41 18 884 beschrieben.

Solche Knetzer mit 2 Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander.

Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind z. B. wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

Der Mischknetzer kann nach Bedarf beheizt oder gekühlt werden. Die Monomerlösung wird darin bei einer Temperatur in dem Bereich von 0 bis 140°C und unter Normaldruck polymerisiert. Bevorzugt beträgt die Temperatur 20 bis 120°C und insbesondere 40 bis 120°C. Die maximale Temperatur beträgt bei einer bevorzugten Verfahrensvariante mindestens 70°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und insbesondere mindestens 90°C, die Abgastemperatur mindestens 60°C, besonders bevorzugt mindestens 80°C und insbesondere mindestens 90°C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60°C, besonders bevorzugt mindestens 75°C und insbesondere mindestens 85°C.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 15% und besonders bevorzugt mindestens 25% der Reaktionswärme beträgt.

Ferner werden Verfahrensvarianten bevorzugt bei denen der Anteil der Wärmeabfuhr durch den Produktaustrag mindestens 45% und insbesondere mindestens 55% der Reaktionswärme beträgt.

Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50%, besonders bevorzugt zu mindestens 70% und insbesondere zu mindestens 90% durch Produktaustrag und Wasserverdampfung abgeführt wird.

Nach einer ganz besonders bevorzugten Verfahrensvariante findet keine Wärmeabfuhr über die Kühlung der Reaktorwände statt.

Das bei der Polymerisation anfallende Gel hat einen Wassergehalt von 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 70 Gew.-%. Dieser relativ geringe Feuchtigkeitsgehalt bei bereits rieselfähigem Gel, das nicht verklumpt, senkt die anschließend zur Trocknung aufzubringende Energie.

Das Herstellverfahren zeichnet sich durch geringe Verweilzeiten im Reaktor und damit eine gute Raum/Zeit Ausbeute aus. So werden selbst bei Verweilzeiten unter 30 Minuten bei einem Reaktorvolumen von 300 l feinteilige gelförmige Polymerisate mit einem sehr geringen Restmonomergehalt gefunden. Dies erspart die sonst aufwendigen Abtrennverfahren und erhöht die Ausbeute. Besonders bevorzugt werden Verfahrensvarianten mit einem hohen Massendurchsatz, der Verweilzeiten unter 20 Minuten und sogar unter 10 Minuten ermöglicht.

Das den Reaktor verlassende Polymergel wird im Anschluß in einem Verweilbehälter bei Temperaturen von 50 bis 120°C vorzugsweise 80 bis 100°C gelagert. Die Verweilzeit beträgt in der Regel 0 bis 3 Stunden, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten. Der Behälter kann ein nach oben offener Behälter sein, möglich ist jedoch auch ein verschlossener Behälter, an den ein leichtes Vakuum angelegt wird.

Der Trocknungsschritt kann nach allen bekannten Verfahrensweisen erfolgen, z. B. in einer Wirbelschicht, auf einem Umlufttrocknungsband, Vakuumtrocknungsband oder mit Hilfe einer Mikrowellentrocknung, oder bevorzugt unter vermindertem Druck in einem einwelligen Knetzer unter intensivem Durchkneten des Polymergels. Dieser Trocknungsschritt wird vorzugsweise in einem ein- oder mehrwelligen Knetzer bei einem Druck von 5 bis 300, vorzugsweise 20 bis 70 mbar und Temperaturen von 30 bis 170°C durchgeführt. Nach dem Trocknen erhält man ein rieselfähiges Polymergel, das eine sehr hohe Wasseraufnahme hat und als Bodenverbesserungsmittel bzw. als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln, z. B. Windeln Verwendung finden kann. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

#### Beschreibung der Testmethoden

##### Zentrifugenretentionskapazität CRC

Zu Bestimmung der CRC wurden 0,2 g hydrogel-formendes Polymer (Kornfraktion 106–850 µm) in einem 60 × 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wurde. Der Teebeutel wurde dann in einen Überschuß von 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz Lösung/1 g hydrogel-formendes Polymer). Nach 30 Minuten Quellzeit wurde der Teebeutel aus der Kochsalz-Lösung genommen und bei 250 G drei Minuten zentrifugiert. Durch Wägung des zentrifugierten Teebeutels wurde die von dem hydrogel-formenden Polymer festgehaltene Flüssigkeitsmenge ermittelt.

Absorption unter Gewichtsbelastung AUL 0,7 psi (4826,5 Pa).

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 µm besitzt. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und des Gewichts beträgt zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte gemessen und als W<sub>0</sub> notiert. Dann

werden  $0,900 \pm 0,005$  g hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung: 150–800  $\mu\text{m}$ ) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plexiglasplatte vorsichtig in den Plexiglaszylinder hineingelegt, die gesamte Einheit gewogen und das Gewicht als  $W_a$  notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte einer Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und der Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchlorid-Lösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne daß die Oberfläche der Filterplatte bedeckt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße  $< 20 \mu\text{m}$  (Schwarzband 589 von Schleicher & Schüll) auf die keramische Filterplatte gelegt. Der hydrogel-formendes Polymer enthaltende Plexiglaszylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglaszylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglaszylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als  $W_b$  notiert. Die AUL 0,7 psi (4826,5 Pa) berechnet sich gemäß:

$$\text{AUL } 0,7 \text{ psi} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0].$$

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

##### Zusammensetzung der eingesetzten Reaktionslösung

40 Gew.-% Monomer, vor der Polymerisation bestehend aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 77 mol.-%. Es wurde Acrylsäure neutralisiert (Spezifikation: mind. 99,5 Gew.-% Acrylsäure, max. 0,1 Gew.-% Wasser, max. 500 ppm Diacrylsäure, 180–200 ppm Monomethylhydrochinonether,  $< 2000$  ppm Essigsäure,  $< 600$  ppm Propionsäure). Nach der Neutralisation wurde die Mischung maximal 6 Stunden gelagert ehe sie zur Polymerisation eingesetzt wurde. Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurde folgendes System verwendet: 0,005 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,006 Gew.-% Ascorbinsäure und 0,28 Gew.-% Natriumperoxodisulfat, wobei alle Mengenangaben auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere – ausgedrückt als Acrylsäure – bezogen sind. Als mehrfach ethylenisch ungesättigter Vernetzer wurde Polyethylenglykol-400-diacrylat (Cray Valley) in einer Einsatzmenge von 0,45 Gew.-% bezogen auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere – ausgedrückt als Acrylsäure – verwendet. Der Vernetzer wurde zusammen mit der wäßrigen Monomerlösung gemischt und diese Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert.

Die einzelnen Komponenten dieser Reaktionslösung (verdünnte wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxid, Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat und die Monomer/Vernetzerlösung) wurden getrennt in den Knetreaktor eindosiert und dort während des Einlaufens im Reaktor gemischt, wobei die Polymerisation schon während des Mischens zügig startete.

Es wurden 600 kg/h Reaktionslösung in einen List ORP 250 Contikneter (Fa. List, Arisdorf, Schweiz) eingebracht und das im Knetter durch Polymerisation erzeugte Gel wurde kontinuierlich ausgetragen. Die Temperatur des Kühlwassers im Mantel betrug  $40^\circ\text{C}$  bei einem gesamten Kühlwasserdurchsatz durch den Mantel von  $12 \text{ m}^3/\text{h}$ . Während der Polymerisation wurden  $14 \text{ m}^3/\text{h}$  Stickstoff als Inertgas durch diesen Knetter geführt. Das Reaktionsvolumen betrug 300 l.

Der Reaktor wurde so betrieben, daß 62% der Reaktionswärme über die Reaktorwand durch die Mantelkühlung abgeführt wurde und 38% der Reaktionswärme durch das warme Produktgel ausgetragen wurde. Unter diesen Bedingungen fand kein Wärmeaustrag durch Wasserverdampfung statt.

Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von  $23,5^\circ\text{C}$ , und das Produktgel besaß am Austrag eine Temperatur von  $64,5^\circ\text{C}$ . Es wurden maximale Produkttemperaturen  $< 80^\circ\text{C}$  im Reaktor gemessen. Die Verweilzeit des Produkts im Reaktor betrug unter 15 min.

Im erhaltenen Produktgel wurde analytisch ein Restacrylsäuregehalt von 1,23 Gew.-% und ein Feststoffgehalt von 41,0 Gew.-% gefunden. Das Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch sieben eine Korngrößenfraktion von 100–800  $\mu\text{m}$  erhalten. Das getrocknete Polymer besaß eine Zentrifugenretentionskapazität von 38,8 g/g. Der pH-Wert des Polymers betrug 6,1.

##### Oberflächennachvernetzung

Anschließend wurden 20 g Polymer (Korngrößenfraktion 100–800  $\mu\text{m}$ ) in einem Labormischer (Waring-Mischer) mit Mischaufrührer und abgestumpften Mischblättern vorgelegt. Bei eingeschaltetem Mischer und niedriger Umdrehungszahl wurden 1 g Nachvernetzungslösung enthaltend 12 mg Ethylenglykoldiglycidylether gelöst in einer Mischung aus 33 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 67 Gew.-% Wasser zudosiert. Das feuchte Polymerpulver wurde danach dem Mischer entnommen und in einer Petrischale bei  $150^\circ\text{C}$  60 Minuten lang im Umluftschrank getrocknet. Nach Absieben der Grobfraktion ( $> 800$  Mikrometer) wurde das erhaltene Produkt anwendungstechnisch untersucht:

Zentrifugenretentionskapazität, CRC = 32,2 g/g  
AUL 0,7 psi: 26,0 g/g.

#### Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 600 kg/h Reaktionslösung kontinuierlich polymerisiert, jedoch wurde die Temperatur des Kühlwassers im Reaktormantel auf  $90^\circ\text{C}$  geregelt und der Kühlmitteldurchfluß wurde auf ca.  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  gedrosselt. Der Reaktor wurde so betrieben, daß 64% der Reaktionswärme über den Produktaustrag und 36% über die Verdampfung des Reaktionswassers abgeführt wurden. Es wurden Reaktionstemperaturen von  $96$ – $98^\circ\text{C}$  im Reaktor festge-

stellt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug unter 15 Minuten. Es fand keine Wärmeabfuhr über die Reaktorwand statt. Es wurde ein Restmonomergehalt an Acrylsäure im Produktgel von 0,25 Gew.-% ermittelt bei einem Feststoffgehalt von 43,0 Gew.-%. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,2°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 93,2°C.

5 Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen. Das getrocknete Polymer hatte vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 37,8 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

#### Beispiel 3

10 Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurden statt 600 kg/h nur 450 kg/h an Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug nun ca. 20 min.

Es wurde ein Restmonomergehalt im Produktgel von 0,15 Gew.-% ermittelt bei einem Feststoffgehalt von 43,1 Gew.-%. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 91,7°C. Es wurden maximale Reaktionstemperaturen von 95–97°C im Reaktor gemessen.

15 Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer besaß vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 39,5 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

#### Beispiel 4

20 Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt.

Es wurde gefunden, daß der Restmonomergehalt des Produktgels 0,30 Gew.-% betrug, während der Feststoffgehalt 42,9 Gew.-% betrug. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 93,2°C.

25 Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer besaß vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 39,4 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

#### Beispiel 5

30 Es wurde ein Versuch analog zu Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurden diesmal 750 kg/h Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug jetzt nur noch ca. 12 min.

35 Es wurde ein Restmonomergehalt des Produktgels von 0,25 Gew.-% und ein Feststoffgehalt von 43,0 Gew.-% ermittelt. Die Reaktoreintrittstemperatur der Reaktionslösung betrug 23,4°C, und die Reaktoraustrittstemperatur des erhaltenen Produktgels betrug 94,8°C. Es wurden maximale Produkttemperaturen von 97–99°C im Reaktor gemessen.

Das erhaltene Gel wurde analog Bsp. 1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und oberflächennachvernetzt. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das getrocknete Polymer besaß vor der Nachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von 36,9 g/g und einen pH-Wert von 6,1.

Tabelle 1

Versuche mit und ohne Wärmeabfuhr über die Reaktorwandkühlung

Bsp.	Kühlwassertemperatur [°C]	$\Delta H_K$	$\Delta H_V$	$\Delta H_P$	Restmonomere Acrylsäure im Gel [Gew.-%]	CRC*) [g/g]	AUL 0,7 psi*) [g/g]
1	40	62 %	0 %	38 %	1,23	32,2	26,0
2	90	0 %	36 %	64 %	0,25	33,7	25,6

55 \*) diese Angaben beziehen sich auf das nachvernetzte Endprodukt der angegebenen Beispiele

60  $\Delta H_K$ : Reaktionswärmeabfuhr durch den Kühlmantel des Reaktors

$\Delta H_V$ : Reaktionswärmeabfuhr durch die Wasserverdampfung aus dem Produktgel

65  $\Delta H_P$ : Reaktionswärmeabfuhr durch Austrag heißen Produktgels

Als gesamte "Reaktionswärme" wird die Summe der eigentlichen Polymerisationswärme und des Wärmeeintrags ins Produkt durch mechanische Rührung angenommen.

Tabelle 2

Versuche ohne Wärmeabfuhr über die Reaktorwandkühlung mit variiertem Eduktdurchsatz

Bsp.	Durchsatz an Edukt	$\Delta H_K$	$\Delta H_V$	$\Delta H_P$	Restmono- mere Acrylsäure im Gel [Gew.-%]	Produktgel austritts- temperatur [°C]	CRC*) [g/g]	AUL 0,7 psi*) [g/g]
3	450	0 %	40 %	60 %	0,15	91,7	34,1	24,8
4	600	0 %	37 %	63 %	0,30	93,2	33,7	24,8
5	750	0 %	35 %	65 %	0,25	94,8	32,7	25,8

\*) diese Angaben beziehen sich auf das nachvernetzte Endprodukt der angegebenen Beispiele

$\Delta H_K$ : Reaktionswärmeabfuhr durch den Kühlmantel des Reaktors

$\Delta H_V$ : Reaktionswärmeabfuhr durch die Wasserverdampfung aus dem Produktgel

$\Delta H_P$ : Reaktionswärmeabfuhr durch Austrag heißen Produktgels

Die Kühlwassertemperatur betrug bei allen Versuchen 90°C – die Edukteintrittstemperatur lag bei 22–24°C.

Als gesamte "Reaktionswärme" wird die Summe der eigentlichen Polymerisationswärme und des Wärmeeintrags ins Produkt durch mechanische Rührung angenommen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von

- a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere (a), mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren und
- c) 0 bis 20 Mol-% bezogen auf die Monomere (a) wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in 20 bis 80 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiator bei Temperaturen von 0 bis 140°C, wobei man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit dem Initiator und einem Inertgas kontinuierlich einem Mischknetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Mischkneters zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirken, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 5% der Reaktionswärme und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag mindestens 25% der Reaktionswärme beträgt und die restliche Wärmeabfuhr über Kühlung der Reaktorwände erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50% durch Produktaustrag und Wasserverdampfung abgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Massendurchsatz an Monomerlösung mindestens 1000 kg/hm<sup>3</sup> und der Inertgasstrom mindestens 100 l/hm<sup>3</sup> beträgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere a) aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure sowie den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid sind.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktorvolumen mindestens 0,10 m<sup>3</sup> beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellen des Mischkneters gegenläufig rotieren.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Temperatur im Reaktor mindestens 70°C, die Abgastemperatur mindestens 60°C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60°C beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Stickstoff, ein Edelgas, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid oder Mischungen dieser Gase einsetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reaktion im Mischknetter erzeugt.



- Leerseite -